

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044996

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl. C11D 7/60  
 C11D 3/02  
 C11D 3/26  
 C11D 3/32  
 C11D 3/37  
 C11D 3/43  
 C11D 3/60  
 C11D 7/08  
 C11D 7/22  
 C11D 7/26  
 C11D 7/32  
 C11D 7/50  
 //(C11D 7/60  
 C11D 7:08  
 C11D 7:26  
 C11D 7:32  
 C11D 7:50 )  
 (C11D 3/60  
 C11D 3:02  
 C11D 3:26  
 C11D 3:32 )

(21)Application number : 10-217571

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : WADA TETSUO  
 YAMAGUCHI TETSUHIKO

## (54) ACIDIC DETERGENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acidic detergent which retains a stable viscosity for a long term, does not undergo the reaction of an acidic substance or coloration, is free of the decrease in viscosity due to freezing and melting, and enables only desired sites to be selecteively cleaned by compounding an acidic substance, a surfactant and/or a water-soluble solvent, and an N-vinylacetamide resin.

SOLUTION: N-vinylacetamide, if necessary together with other monomers, is subjected to (co)polymn. and crosslinking in the presence of a crosslinker having at least two polymerizable double bonds to give a thickener comprising a water-soluble N-vinylacetamide resin. The objective acidic detergent having a rotation viscosity of 10-100,000 Pa.s is prepd. by compounding 1-50 wt.%, pref. 3-15 wt.%, acidic substance comprising an inorg. acid and/or an org. acid, 0.1-20 wt.%, anionic, nonionic, or amphoteric surfactant and/or 1-20 wt.%, pref. 3-15 wt.%, water-soluble solvent, and 0.1-20 wt.%, pref. 3-10 wt.%, thickener.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44996

(P2000-44996A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
C 1 1 D	7/60	C 1 1 D	7/60
	3/02		3/02
	3/26		3/26
	3/32		3/32
	3/37		3/37

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-217571

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 和田 哲夫

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72) 発明者 山口 哲彦

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

Fターム (参考) 4H003 BA12 DA05 DA07 DA09 DA11

DA13 DA17 EA03 EB07 EB08

EB13 EB28 EB36 FA28 FA30

(54) 【発明の名称】 酸性洗浄剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明は様々な汚れの除去及び洗浄に効果を有する酸性洗浄剤であって、適度な粘性が付与されており、液垂れしにくい酸性洗浄剤を提供する。

【解決手段】 (A) 酸性物質、(B) 界面活性剤及び／又は水溶性溶剤及び (C) 増粘剤としてN-ビニルアセトアミド系樹脂、好ましくは水溶性又は架橋性N-ビニルアセトアミド系樹脂を含有してなることを特徴とする酸性洗浄剤である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸性物質、(B) 界面活性剤及び／又は水溶性溶剤及び(C) 増粘剤としてN-ビニルアセトアミド系樹脂を含有してなることを特徴とする酸性洗浄剤。

【請求項2】 N-ビニルアセトアミド系樹脂が、水溶性のN-ビニルアセトアミド系樹脂である請求項1に記載の酸性洗浄剤。

【請求項3】 N-ビニルアセトアミド系樹脂が、N-ビニルアセトアミド系架橋樹脂である請求項1に記載の酸性洗浄剤。

【請求項4】 酸性物質が無機酸及び／または有機酸である請求項1ないし請求項3に記載の酸性洗浄剤。

【請求項5】 有機酸が一塩基性もしくは二塩基性の低級カルボン酸、オキシカルボン酸またはアミノカルボン酸である請求項4に記載の酸性洗浄剤。

【請求項6】 N-ビニルアセトアミド系樹脂0.1～20重量%を含有する請求項1ないし請求項5に記載の酸性洗浄剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸性洗浄剤に関し、特に表面を洗浄する際に用いる酸性洗浄剤であって、特に適度な粘性が付与され液垂れしにくい酸性洗浄剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸性洗浄剤による洗浄の実施方法としては、浸漬法、塗布法、スプレー法等が広く知られている。浸漬法は、洗浄が必要な部位が対象物全体である場合などには適した方法であるが、洗浄が必要な部位が対象物の一部分である場合や、対象物に酸に弱い部位が混在している場合等には適用できない。このような不都合を解消する目的で塗布法やスプレー法が開発された。しかしながら、洗浄の対象物が立体的であったり、垂直な面、下向きの面等が存在する場合には、酸性洗浄剤に適度な粘性を付与しないと酸性洗浄剤が塗布部分から流れ去ってしまい、十分な洗浄効果が得られず、使用時に錆、汚れ等を除去しながら流れるため被洗浄面に縞目が出てしまい外観を損なうという欠点がある。又、十分な洗浄効果を得るためには、何度も繰り返して酸性洗浄剤を塗布しなければならず、多量の酸性洗浄剤を必要とし、洗浄後の廃液処理量も増えるので不経済であった。そして、研磨剤粒子が入っている酸性洗浄剤においては、粘度不足により研磨剤が経時で酸性洗浄剤容器の底に沈降してしまい、使用時に再分散させる手間がかかり、沈降が甚だしい場合には、再分散出来ない等の不都合があった。そればかりか、下向き面等での使用においては飛沫の落下が発生して作業者にかかる危険性もあった。また、スプレー法で酸性洗浄剤を塗布する場合、スプレーされた酸性洗浄剤は水滴やミストの状態で周囲に

飛び散るため、作業者は常時水滴やミストの吸入、身体への付着による障害発生の危険に晒されていた。

【0003】 故に、酸性洗浄剤を塗布法、スプレー法で実施する場合、適度な粘性を付与する目的で、種々の増粘剤を用いていた。具体的には、天然物系増粘剤としてデンプン、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム、アラビアガム、グアーガム、グルテン、カラギーナン、キサンタンガム（日本特許第2090481号公報、特開平9-143498号公報）、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル（特開平2-308897号公報）、ゼラチン、カゼイン、寒天、カチオン化セルロース（特開平9-143498号公報）、CMC、MC、HEC、HPC、サクシノグルカン（日本特許第2592721号公報）等が挙げられる。無機系増粘剤としては粉末状酸化珪素（特開昭51-151686号公報）、天然セピオライト（特開平2-308897号公報）、珪藻土、白土、ベントナイト、カオリン、酸化マグネシウム、マグネシウム塩類等が挙げられる。合成系増粘剤としては、ポリビニルアルコール（特開昭53-46302号公報、特開昭50-21008号公報）、ポリアクリル酸（日本特許1090198号公報、特開平2-308897号公報）、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン（特開平9-143498号公報）、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（特開平9-143498号公報）、ポリエチレングリコール（特開平9-143498号公報）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムやジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリアルスルホン酸もしくは塩またはそのホルマリン縮合物（特開昭51-58405号公報）等の様々な増粘剤が用いられてきた。

【0004】 しかし、天然物系増粘剤は酸性条件下で加水分解を受け易く、その結果粘度が経時で低下してしまったり、分解生成物による着色が発生する、又、寒冷地において酸性洗浄剤が低温に曝されて凍結した様な場合、凍結融解を繰り返すと粘度が低下する等の欠点を有している。無機系増粘剤の場合、その殆どが酸性洗浄剤に対して不溶であり、目的とする粘度まで増粘させるためには多量の添加を必要とする場合が多く、更には、部分的に酸成分と反応して発泡したり、酸性洗浄剤の酸性度の低下を招き、経時で沈降してケーキングしてしまい再分散性が悪い等の欠点を有している。また、無機増粘剤の添加量が多量の場合、洗浄後の水洗に時間がかかり、洗い残し等による洗浄対象物表面での無機粉体の粉吹きなどの問題が発生する。合成系増粘剤の場合、ポリビニルアルコールでは、それによって増粘した酸性洗浄剤を凍結解凍するとゲル化がおこってしまい、更に、酸性洗浄剤中に硝酸が含まれている場合、ニトロ化反応が

進行して短時間で粘度の低下が起こる欠点がある。ポリ  
 アクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリルアミ  
 ドメチルプロパンスルホン酸では、そのアニオン性のた  
 め無機酸等の強酸中では適正な粘度を発現するために  
 は、多量添加が必要であり、又、粘度の経時変化が大き  
 く、長期での安定な粘度保持は困難である。ポリアクリ  
 ルアミドでは、酸性条件下でアミドの加水分解が起こ  
 り、ポリカルボン酸構造となり経時で粘度が激しく低下  
 してしまう。ポリエチレングリコール、ポリオキシエチ  
 レンアルキルエーテルでは、適正な粘度を発現するた  
 めには、多量の添加量が必要であり、また、粘度の経時変  
 化が大きく、長期での安定な粘度保持は困難である。アル  
 キルアールスルホン酸もしくは塩またはそのホルマリ  
 ン縮合物の場合でも、適正な粘度を発現するためには、  
 30重量%程度の多量添加が必要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を  
 解決すべく鋭意研究の結果、増粘剤としてN-ビニルア  
 セトアミド系樹脂を用いることにより、酸性洗浄剤中  
 でも長期にわたり安定して粘度を保ち、酸性物質との反  
 応や着色もなく、凍結融解によっても粘度の低下がなく、  
 適度な粘性が付与されていることにより目的部位から酸  
 性洗浄剤が流れ去ることが無くなり、より少量の酸性洗  
 浄剤の使用で洗浄効果を上げることが出来る経済的な酸  
 性洗浄剤を提供するものであり、また、洗浄対象物に、  
 酸に弱い部位が混在している場合でも酸性洗浄剤の流動  
 性が抑えられている為、特定の希望部位のみを選択的に  
 洗浄することができるため複雑な形状物などにおいても  
 有効であり、スプレー時においても酸性洗浄剤が周囲に  
 飛散する心配がなく安全性の高い酸性洗浄剤を提供する  
 ものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、次の  
 事項に関する。

(1) (A) 酸性物質、(B) 界面活性剤及び/又は水  
 溶性溶剤及び(C) 増粘剤としてN-ビニルアセトアミ  
 ド系樹脂を含有してなることを特徴とする酸性洗浄剤。

(2) N-ビニルアセトアミド系樹脂が、水溶性のN-  
 ビニルアセトアミド系樹脂である上記(1)に記載の酸  
 性洗浄剤。

(3) N-ビニルアセトアミド系樹脂が、N-ビニルア  
 セトアミド系架橋樹脂である上記(1)に記載の酸性洗  
 浄剤。

(4) 酸性物質が無機酸及び/または有機酸である上記  
 (1)ないし(3)に記載の酸性洗浄剤。

(5) 有機酸が一塩基性もしくは二塩基性の低級カルボ  
 ン酸、オキシカルボン酸またはアミノカルボン酸である  
 上記(4)に記載の酸性洗浄剤。

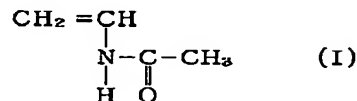
(6) N-ビニルアセトアミド系樹脂0.1~20重量  
 %を含有する上記(1)ないし(5)に記載の酸性洗浄

剤。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用するN-ビニルアセ  
 トアミド系樹脂は式(1)で表されるN-ビニルアセト  
 アミド単独または後記のコモノマーとの(共)重合体で  
 ある。

【化1】



コモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メ  
 タ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ  
 レート、メチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリ  
 ル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)ア  
 クリル酸、及びその塩、N-ビニルホルムアミド、N-  
 メチルビニルホルムアミド、N-メチルビニルアセトア  
 ミド、N-ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、アク  
 リルアミドメチルプロパンスルホン酸、及びその塩等が  
 挙げられる。これらのコモノマーと、N-ビニルアセト  
 アミドモノマーの2元、もしくは多元共重合体を使用す  
 ることができ、本発明の目的性能を損なわない程度、全  
 モノマー(架橋剤は除く)の30重量%以下の割合で共  
 重合したもののが好ましい。共重合割合が高いと、酸性洗  
 浄剤中での粘度の経時変化が大きくなり好ましくない。

【0008】一般的には、N-ビニルアセトアミド系樹  
 脂は酸性洗浄剤に溶解して用いられる為、水溶性である  
 ことが好ましい。本発明において、「水溶性」とは、水  
 に溶解し得るということであり、当該樹脂を水に0.2  
 重量%添加し、適度に攪拌した場合に、24時間以内に  
 均一に水に溶解して透明な溶液となることを言う。

【0009】さらに、目的とする洗浄部位によっては、  
 完全な液垂れ防止性能が求められる場合があり、その様  
 な場合にはN-ビニルアセトアミド系架橋樹脂を用いる  
 と、より少ない添加量で目的とする増粘効果を発現させ  
 ることができる。本発明において、N-ビニルアセトア  
 ミド系架橋樹脂とは、重合性二重結合を2個以上もつ架  
 橋剤の存在下でN-ビニルアセトアミド(と上記他のモ  
 ノマーと)を(共)重合架橋した樹脂、または、未架橋  
 である前駆重合樹脂を予め製造し、これを重合樹脂中の  
 官能基と反応して化学結合を形成させる方法、放射線、  
 過酸化剤等で架橋する方法などで製造された樹脂であ  
 る。

【0010】ここで架橋する際に使用する1分子内に重  
 合性二重結合を2個以上もつ架橋剤としては、テトラア  
 リルオキシエタン、ペンタエリスリトールテトラアル  
 キルエーテル、ペンタエリスリトールトリアルキルエー  
 テル、トリメチロールプロパントリアルキルエーテル、  
 エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリ  
 コールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジア  
 リルエーテル、

テル、ジアリルエーテル、単糖類、二糖類、多糖類、セルロースなどの水酸基を1分子内に2個以上有する化合物から誘導されるポリアリルエーテル、トリメリット酸トリアリル、クエン酸トリアリル、シュウ酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、マレイン酸ジアリル等、1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物から誘導されるポリアリルエステル、ジアリルアミン、トリアリルイソシアヌレートなどの1分子内にアリル基を2個以上有する化合物、シュウ酸ジビニル、マロン酸ジビニル、コハク酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フマル酸ジビニル、クエン酸トリビニルなどの1分子内にビニルエステル構造を2個以上有する化合物、N、N'-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N、N'-ジアセチル-N、N'-ジビニル-1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンなどのビス(N-ビニルカルボンアミド)化合物、N、N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の、複数のアクリルアミド構造や(メタ)アクリル基を有する化合物、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、(メタ)アクリル酸アリル等のあらゆる公知の架橋剤が使用可能である。また、これらの架橋剤は一種または二種以上用いることもできる。上記架橋剤の使用量は、N-ビニルアセトアミドを含む重合性モノマーに対して10重量部以下が好適である。

【0011】未架橋である前駆重合樹脂中の官能基(例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等)と反応して化学結合を生成し得る架橋剤としては、その官能基に応じて、ポリグリシジルエーテル、ポリイソシアネート、ポリアミン、ポリオール、ポリカルボン酸などが挙げられる。これらの架橋剤の使用量は、通常架橋物前駆重合樹脂重量を基準として、重合樹脂:架橋剤の比が重量比で90:10~99.999:0.001の範囲が好ましく、95:5~99.995:0.005の範囲がより好ましい。架橋剤の重量比が10より多い場合には、適切な粘度を発現させるため必要な樹脂量が極端に多くなり、また架橋剤の重量比が0.001より少ない場合には、液垂れ防止性能が不完全となり易く好ましくない。

【0012】本発明に用いるN-ビニルアセトアミド系樹脂は、既知の水溶液重合、逆層懸濁重合、乳化重合、沈殿析出重合等で製造でき、粉末状、液状、乳化状で得られる。得られた重合樹脂は、酸性洗浄剤に、得られたままの粉末状または液状のまま、あるいはそれをあらかじめ水等で希釈した状態で添加される。N-ビニルアセトアミド系樹脂を用いることにより、無機電解質濃度が

高く、無機酸ないし有機酸を多量に含む酸性洗浄剤を増粘することが容易となる。重合樹脂の添加量は、酸性洗浄剤の要求する粘性の度合いにもよるが、酸性洗浄剤総量に対して0.1~20重量%、より好ましくは3~10重量%使用される。添加量が0.1重量%より少ないと殆ど粘性が無く、本発明の目的である液垂れ防止にならず、20重量%より多いと、粘性が高くなりすぎて洗浄面への塗布や吹き付け性が悪くなる。好ましい酸性洗浄剤の粘度は、B型回転粘度計で測定した20℃、30rpmでの回転粘度で10~100,000mPa・s程度であるが、好適な粘度は塗布方法や洗浄面の状態、要求される液垂れ防止性能等によって異なる。

【0013】また、本発明の洗浄剤成分である界面活性剤や水溶性溶剤は、錆等の腐食部位や汚れへの浸透、あるいは、それらの表面または内部の有機成分を乳化、可溶化する作用を有するものであれば良く、従来の酸性洗浄剤に使用されている一般的なものでよい。すなわち、界面活性剤はアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、モノアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩に代表される陰イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。ノニルフェニルエーテルや高級アルコールの酸化エチレン付加物に代表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー等の非イオン性界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、カルボベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等のベタイン型、イミダゾリン型の両性界面活性剤、または、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド等に代表される脂肪酸アルカノールアミド等、燐酸エステル、ホウ酸エステル系界面活性剤等を1種または2種以上選択して使用することが出来る。これらの中でも、特に酸性での安定性、低発泡性、浸透力等により非イオン性界面活性剤が好適であり、その中でも特に生分解性を考慮するとポリオキシエチレンアルキルエーテルが好適である。界面活性剤の配合量は、0.1~20重量%が好ましい。配合量が0.1重量%未満では浸透力及び親水力の効果が不足して洗浄効果が低くなり、20重量%を越えると、泡切れの問題や洗浄効果が低くなるので好ましくない。また、さらに配合量を増やしても顕著な洗浄効果の増加は見られない。

【0014】水溶性溶剤の種類も特に限定されないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールまたはプロピレングリコール、それらの重合物であるポリエチレングリコールまた

はポリプロピレングリコール、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ジエチレングリコール、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、プロピルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン及びその誘導体等の溶剤が適している。水溶性溶剤の配合量は、1~20重量%であり、より好ましくは3~15重量%である。

【0015】本発明に用いられる酸性洗浄剤の酸性物質としては、無機酸、有機酸及びそれらの混合物がある。無機酸としては、特に限定されるものではなく、一般に酸性洗浄剤として使用されている、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、弗酸、リン酸、ホウ酸、亜リン酸、スルファミン酸、次亜リン酸等、及びそれらの混合物が使用可能であり、さらに、有機酸としては、特に限定されるものではなく、例えば一塩基性もしくは二塩基性のカルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸などが挙げられる。一塩基性のカルボン酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、オレイン酸、リノール酸などが挙げられる。また、二塩基性のカルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸などが挙げられる。オキシカルボン酸としては、例えば乳酸、クエン酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、アスコルビン酸、エリスロリン酸などが挙げられる。アミノカルボン酸としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、ニトリロトリ酢酸、アスパラギン酸、グルタミン酸などが挙げられる。スルホン酸としては、パラトルエンスルホン酸など、ホスホン酸としては、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられる。これらの有機酸は2種以上を混合して使用してもよい。これらの無機酸、有機酸は、1~50重量%、好ましくは3~15重量%の割合で添加され、洗浄効果が不十分でかつ洗浄剤の保存可能期間が極端に短くなるおそれがあるので好ましくない。

【0016】また、本発明の酸性洗浄剤には、必要に応じて洗浄効果を高めるためにキレート剤等の添加物や、香料、染料、殺菌剤、安定剤、腐食防止剤、消泡剤、pH調整剤、酵素、イソペンタン、ノルマルペンタン等の発泡剤、塩化第一錫、硫酸第一錫、ヒドラジン、エリスロリン酸、アスコルビン酸等の還元剤、有機酸鉄塩の沈

殿析出を防止するためのアンモニア、弗化アンモニウム等、レゾルシン、フェノキシエタノール等の抗菌剤、ポリリン酸塩、珪酸塩等のアルカリビルダー、タルク、珪藻土、長石、石英、磷酸カルシウム、酸化アルミニウム、ジルコニア、酸化チタン、酸化亜鉛等の研磨剤、無機電解質等を添加してもよい。

【0017】本発明の酸性洗浄剤は、目的とする洗浄面に刷毛で塗ったり、しみ込ませた布を用いて塗布したり、スプレー、霧吹き等で吹き付けることができる。また、本発明の酸性洗浄剤中に被洗浄物を漬けた後、引き上げて付着させることも可能である。その後、ウエス等で酸性洗浄剤を拭き取ったり、水等を用いて洗浄剤を洗い流し除去するが、塗布後除去までの時間は特に制限はなく、被洗浄物の汚れ具合等により適宜決められる。本発明の酸性洗浄剤が適用できる被洗浄物は、金属工業、メッキ業、塗装業等でのステンレス鋼、耐熱鋼、チタニウム、アルミニウム等の各種金属表面、自転車、三輪車、オートバイ、自動車、鉄道、船舶、ボイラー等の金属部分、電気集塵機の集塵板や熱交換機のフィンなどの空調用アルミニウム部品、浴室内の浴槽や床や壁、タイル、洗面台、台所、レンジ周り、排水管、トイレの便器、水道管、高架水槽、地下水槽壁面、ガラス製品、鏡、窓ガラス、熱線反射コーティングガラス等の表面、打ち放しコンクリート、モルタル、コンクリート二次製品ならびに石材などの表面、コンクリートパイル、ボール、ブロック等コンクリート二次製品、型枠、コンクリート混練・運搬器材等であるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0018】従って、本発明は、金属工業、メッキ業、塗装業等でのステンレス鋼、耐熱鋼、チタニウム、アルミニウム等の各種金属表面の錆、スケール、溶接酸化物等の除去、自転車、三輪車、オートバイ、自動車、鉄道、船舶、ボイラー等の金属部分で発生した錆の除去、電気集塵機の集塵板や熱交換機のフィンなどの空調用アルミニウム部品の汚れ、錆の除去、浴室内の浴槽や床や壁、タイル、洗面台、台所、レンジ周り、排水管、トイレの便器等の油脂、尿石などの人体からの有機物、脂肪酸金属塩、磷酸カルシウム等の汚れの除去、水道管、高架水槽、地下水槽壁面等の酸化金属、水酸化鉄、二価金属の炭酸塩の除去、ガラス製品、鏡、窓ガラス、熱線反射コーティングガラス等の表面の珪酸類、アルカリ類、油脂や油脂エステル、イオウ化合物等の除去、打ち放しコンクリート、モルタル、コンクリート二次製品ならびに石材などの表面に付着した木アーク、鉄錆、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウムを主成分とする白華、排気ガス、コンクリート表面又はノロをグラインダーで研磨除去する際発生する鉄粉等による汚れの除去およびコンクリートパイル、ボール、ブロック等コンクリート二次製品、型枠、コンクリート混練・運搬器材などに付着した余分なコンクリート除去等の洗浄剤として有用である。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例になんら制約されるものではない。なお、粘度の測定には、BM型回転粘度計を用い、特に記載する場合を除いて、温度20℃、回転数30rpmの条件下で測定を行った。

【0020】（実施例1）ステンレス用酸性洗浄剤として、濃塩酸25重量部、濃硝酸20重量部を、N-ビニルアセトアミドの単独重合体であるポリN-ビニルアセトアミド樹脂「昭和電工株式会社製 PNVA GE-191L」（樹脂分10重量%含有水溶液、有姿粘度：10,000mPa・s）50重量部にへらで攪拌しながらゆっくりと混ぜ込み、更にそこにポリエチレングリコール400を5重量部混ぜ込んだ。この酸性洗浄剤は、粘度2,500mPa・sであり、室温で1ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず安定であった。この酸性洗浄剤は、刷毛を用いてステンレス等の金属表面に塗りつけ、錆落とし等に用いるのに好適であり、垂直に保持したステンレス板に塗りつけても、殆ど液垂れせず塗布部分に適量の液が保持される為、短時間にステンレス板表面の錆を除去することが出来た。

【0021】（実施例2）鉄道等車輛外板用酸性洗浄剤として、シュウ酸7重量部、クエン酸3重量部を、N-ビニルアセトアミドの水溶性の単独重合体であるポリN-ビニルアセトアミド樹脂「昭和電工株式会社製 PNVA GE-191L」（樹脂分10重量%含有水溶液、有姿粘度：10,000mPa・s）50重量部に高粘度液用攪拌装置を用いて攪拌しながらゆっくりと混ぜ込み、更にそこにエチレングリコール32重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル5重量部、アルキルジフェニルジスルホン酸ナトリウム3重量部を加えて均一に溶解するまで攪拌を行った。この酸性洗浄剤は、粘度1,600mPa・sであり、室温で3ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず安定であった。この酸性洗浄剤は、刷毛を用いて鉄道等車輛外板に塗りつけ、汚れ落とし等に用いるのに好適であり、車輛外板の垂直面に塗りつけても、殆ど液垂れせず、塗布部分に適量の液が保持され、30分間程の放置によって車輛外板表面の汚れを除去することが出来た。また、液垂れしないことから、従来の酸性洗浄剤で見られた不均一な汚れの除去によって車輛外板に縞目模様が生ずる現象は見られなかった。

【0022】（実施例3）トイレ用酸性洗浄剤として、濃塩酸7重量部を水78重量部中に希釈した液に、N-ビニルアセトアミドの架橋樹脂であるポリN-ビニルアセトアミド架橋樹脂「日本純薬株式会社製 レオジック GX-205」（微粒子粉末、1%水分散液粘度：250mPa・s）1重量部を強攪拌下混合し、更にそこにポリエチレングリコールフェニルエーテルを12重量部、ポリエチレングリコールセチルエーテルを2重量部

を混ぜ込んだ。この酸性洗浄剤は、粘度450mPa・sであり、室温で1ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず安定であった。この酸性洗浄剤は、スプレー（シャワー状に液の出るタイプ）を用いてトイレ便器内面にかけるのに好適な粘度であり、垂直面にかけると塗布面に沿って液がゆっくりと流れ落ちるが、増粘によって酸性洗浄剤が塗布部位に適度な量残留する為、短時間に塗布面の汚れを除去することが出来、その後の水洗による洗浄剤の除去も容易であった。

【0023】（実施例4）浴室用酸性洗浄剤として、クエン酸3重量部を水28.8重量部中に溶解した液に、N-ビニルアセトアミドとアクリル酸ナトリウム（重量比9:1）の共重合体であるポリN-ビニルアセトアミド共重合樹脂「昭和電工株式会社製 PNVA GE-167L」（樹脂分10重量%含有水溶液、有姿粘度：25,000mPa・s）30重量部を攪拌下混合し、そこにポリエチレングリコールアルキルエーテルを4重量部、エチレングリコールモノブチルエーテルを4重量部、香料0.2重量部を混ぜ込んだ。更に、研磨剤成分として珪石粉末30重量部を加えて混合した。この酸性洗浄剤は、粘度8,000mPa・sであり、室温で3ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず、珪石粉末の沈降ケーキングも起こらず安定であった。この酸性洗浄剤は、適量を洗浄用スポンジに取り、浴室タイル面やバスタブ、洗面器の樹脂面等の表面を磨くのに用いられ、適度な粘性を有する為、磨き中に液が洗浄面から垂れて無駄になることもなく、磨きただけでは取れない頑固な汚れでも、洗浄剤を洗い流さずに付着させてしばらく放置することにより、洗浄成分のクエン酸や界面活性剤によって汚れを除去することができる。さらに、汚れ成分中のカルシウム塩がクエン酸の働きで酸性洗浄剤中に溶解すると、増粘剤であるGE-167Lポリマー中のカルボン酸基とカルシウムイオンが結合して粘度が低下し、汚れ除去後の水洗が容易になる利点がある。

【0024】（実施例5）錆落とし用酸性洗浄剤として、濃塩酸50重量部を水40重量部で希釈した液に、シュウ酸1重量部、EDTA1重量部、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル2重量部、ポリエチレングリコールリン酸エステル1重量部、エチレングリコールモノブチルエーテルを1.7重量部を溶解し、更にそこに、N-ビニルアセトアミドの重合架橋体であるポリN-ビニルアセトアミド樹脂「昭和電工株式会社製 PNVA NA-150F」（粒子径53μm以下の粉末、吸水性樹脂）3.3重量部を強攪拌下混合した。この酸性洗浄剤は、粘度25,000mPa・s（20℃、回転数12rpm）のペースト状液であり、室温で1ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず安定であった。この酸性洗浄剤は、刷毛を用いて錆びた金属部分にピンポイントで塗りつけ、錆落とし等に用いるの



に好適であり、垂直に保持したステンレス板に塗りつけても、全く液垂れせず、塗布部分に液が保持され、短時間に特定部分の金属表面の錆を除去することが出来た。

【0025】(実施例6) 錆落とし用酸性洗浄剤として市販品「サンカイ化成株式会社製 サンカイSRC#1000」を用い、そこに、N-ビニルアセトアミドの重合架橋体であるポリN-ビニルアセトアミド樹脂「昭和電工株式会社製 PNVA NA-150F」(粒子径53 $\mu$ m以下の粉末、吸水性樹脂)3.3重量部を強撹拌下混合した。この酸性洗浄剤は、粘度25,000mPa $\cdot$ s(20 $^{\circ}$ C、回転数12rpm)のペースト状液であり、室温で1ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず安定であった。この酸性洗浄剤は、刷毛を用いて錆びた金属部分にピンポイントで塗りつけ、錆落とし等に用いるのに好適であり、垂直に保持したステンレス板に塗りつけても、全く液垂れせず、塗布部分に液が保持され、短時間に特定部分の金属表面の錆を除去することが出来た。

【0026】(実施例7) コンクリート用酸性洗浄剤として、濃塩酸4.8重量部を、N-ビニルアセトアミドの単独重合体であるポリN-ビニルアセトアミド樹脂「昭和電工株式会社製 PNVA GE-191LL」(樹脂分40重量%含有水溶液、有姿粘度:1,100mPa $\cdot$ s)5.0重量部に撹拌下混合し、そこに、シュウ酸1重量部、ポリエチレングリコールリン酸エステル1重量部を混ぜ込んだ。この酸性洗浄剤は、粘度200mPa $\cdot$ sであり、室温で1ヶ月間保存した後も殆ど粘度に変化は見られず安定であった。この酸性洗浄剤は、スプレーを用いてコンクリート面に吹きつけ、表面に付着した鉄錆や木アケ落とし等に用いるのに好適であり、垂直に保持し、予め水で表面を濡らしておいたコンクリート面にスプレー塗布しても、殆ど液垂れせず塗布部分に液が保持され、短時間にコンクリート表面の汚れを除去することが出来た。

【0027】(比較例1) ステンレス用酸性洗浄剤として、濃塩酸2.5重量部、濃硝酸2.0重量部を水4.8重量部で希釈し、そこにポリエチレングリコール400を5重量部、グアガム2重量部を混合溶解した。この酸性洗浄剤は、調整初期粘度は2,500mPa $\cdot$ sであったが、経時で粘度が低下してしまい、1日保存した後は殆ど粘度は無くなり、液に濁りや沈降物が見られた。

【0028】(比較例2) ポリビニルアルコール10重量部を水4.0重量部に添加した液に、ポリエチレングリコール400を5重量部加え、さらに濃塩酸2.5重量部、濃硝酸2.0重量部を加えて撹拌し、ステンレス用酸性洗浄剤を調整した。この酸性洗浄剤組成物は、その調整過程において、濃塩酸・濃硝酸添加後の撹拌中に激しい発泡を伴う発熱が起こり、その結果得られた液も粘性を有さないものであった。

【0029】(比較例3) トイレ用酸性洗浄剤として、

濃塩酸7重量部を水7.4重量部中に希釈した液に、ポリアクリルアミド樹脂5重量部を強撹拌下混合し、そこにポリエチレングリコールフェニルエーテルを1.2重量部、ポリエチレングリコールセチルエーテルを2重量部を混ぜ込んだ。この酸性洗浄剤組成物では、ポリアクリルアミド樹脂が溶解せずに粒状のゲルとして沈降してしまい、粘性は発現しなかった。

【0030】(比較例4) 鉄道等車輦外板用酸性洗浄剤として、シュウ酸7重量部、クエン酸3重量部を、水3.0重量部中に溶解分散し、そこにエチレングリコール3.2重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル5重量部、アルキルジフェニルジスルホン酸ナトリウム3重量部を加えて均一に溶解するまで撹拌を行った後、増粘剤としてベントナイト2.0重量部を加えた。この酸性洗浄剤は、ベントナイトを加えた直後からベントナイトと酸成分との反応による発泡が見られ、全体がムース状のペーストとなった。ペーストの粘性は経時で徐々に増加し、発泡も調整後数日はおさまらず、工業的な洗浄剤としては安定性に欠けるものであった。

【0031】(比較例5) トイレ用酸性洗浄剤として、濃塩酸7重量部を水7.9重量部中に希釈した液に、N-ビニルアセトアミドの重合架橋体であるポリN-ビニルアセトアミド架橋樹脂「日本純薬株式会社製 レオジック GX-205」(微粒子粉末1%水分分散液粘度:250mPa $\cdot$ s)0.05重量部を強撹拌下混合し、更にそこにポリエチレングリコールフェニルエーテルを1.2重量部、ポリエチレングリコールセチルエーテルを2重量部を混ぜ込んだ。この酸性洗浄剤は殆ど粘性が無く、スプレー(シャワー状に液の出るタイプ)を用いてトイレ便器内面にかけると塗布面に沿って液が流れてしまい、塗布部位に適度な量残留することがなく、塗布面の汚れを十分に除去することが出来なかった。

【0032】(比較例6) 錆落とし用酸性洗浄剤として、濃塩酸5.0重量部を水18.3重量部で希釈した液に、シュウ酸1重量部、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル2重量部、ポリエチレングリコールリン酸エステル1重量部、エチレングリコールモノブチルエーテルを2.7重量部を溶解し、更にそこにN-ビニルアセトアミドの重合架橋体であるポリN-ビニルアセトアミド樹脂「昭和電工株式会社製PNVA NA-150F」(粒子径53 $\mu$ m以下の粉末、吸水性樹脂)2.5重量部を強撹拌下混合した。この酸性洗浄剤は、粘着性の半ペースト状粉末であり、酸性洗浄剤としては塗布性が悪く使用できない。

【0033】

【発明の効果】酸性物質、界面活性剤及び/又は水溶性溶剤を含有する酸性洗浄剤において、N-ビニルアセトアミド系樹脂を増粘剤として用いることにより、酸性洗浄剤中でも長期にわたり安定して粘度を保ち、酸性物質との反応や着色もなく、凍結融解によっても粘度の低下



がなく、適度な粘性が付与されていることにより目的部位から酸性洗浄剤が流れ去ることが無くなり、より少量の酸性洗浄剤の使用で洗浄効果を上げることが出来る経済的な酸性洗浄剤を提供するものである。また、洗浄対象物に、酸に弱い部位が混在している場合でも酸性洗浄\*

\* 剤の流動性が抑えられている為、特定の希望部位のみを選択的に洗浄することが可能であり、スプレー時においても酸性洗浄剤が周囲に飛散する心配がなく安全性の高い酸性洗浄剤を提供するものである。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 1 1 D	3/43	C 1 1 D	3/43
	3/60		3/60
	7/08		7/08
	7/22		7/22
	7/26		7/26
	7/32		7/32
	7/50		7/50
//C 1 1 D	7/60		
	7:08		
	7:26		
	7:32		
	7:50)		
(C 1 1 D	3/60		
	3:02		
	3:26		
	3:32)		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**